

Unser Zeichen: P 42702 US

3. Dezember 2003 TM/Bg

Beschreibung

Glaskeramik sowie deren Herstellung und Verwendung

5

Die Erfindung betrifft eine Glaskeramik, Verfahren zur Herstellung dieser Glaskeramik sowie ihre Verwendung für dentale Zwecke.

10 Bei Glaskeramiken handelt es sich bekanntlich um Festkörper, bei denen neben der Glasphase kristalline Bereiche vorliegen. Die Mikrostruktur solcher Glaskeramiken läßt sich auch so beschreiben, daß in eine oder mehrere Glasphasen (die sogenannte Glasmatrix) Kristalle, die die sogenannte Kristallphase bilden, eingelagert sind.

15

Glaskeramiken werden bereits seit Anfang der sechziger Jahre auch in der Dentaltechnik eingesetzt, insbesondere als sogenannte Verblendkeramiken zur Beschichtung/Verblendung meist metallischer Gerüste. Zum historischen Stand der Technik sei hier auf die beiden US-Patente
20 3,052,982 und 3,052,983 von Weinstein verwiesen. Bei diesen Anwen-

dungen wird (tetragonales) Leucit als Kristallphase mit einem hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25 °C bis 500 °C) von ca. $20 \times 10^{-6}/K$ mit einer Glasphase, die einen niedrigen WAK-Wert von beispielsweise ca. $8 \times 10^{-6}/K$ aufweist, kombiniert. Durch Auswahl der Mischungsverhältnisse dieser Komponenten können auf diese Weise unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten für die Glaskeramik eingestellt werden.

Der Einsatz in der Dentaltechnik stellt an die Glaskeramiken, gerade auch im Hinblick auf ihre mechanische Belastbarkeit, besondere Anforderungen. So stellt das die Kristallphase (Sekundärphase) bildende Leucit eine potentielle Schwachstelle für Risse oder sogar eine Sollbruchstelle im Werkstoff dar. Dementsprechend ist eine Rißbildung, insbesondere in der Glasphase und auch innerhalb der Kristallphase zu vermeiden. Die bisher realisierten Mikrostrukturen entsprechender Glaskeramiken aus Glasphase und Leucit leisten dies in der Regel nicht.

Zum einen werden in entsprechenden Glaskeramiken Leucitkristalle mit einer Größe bis zu 60 μm eingesetzt. Solche Glaskeramiken weisen aufgrund der großen Differenz der WAK-Werte der Einzelkomponenten und aufgrund der vergleichsweise großen Leucitkristalle häufig sowohl in der Glasphase als auch in der Kristallphase (Leucitphase) Risse auf. Die Leucitphase ist in diesen Glaskeramiken heterogen in der Glasphase/Glasmatrix verteilt.

Bei einer anderen bekannten Gruppe von Glaskeramiken werden kleinere Leucitkristalle eingesetzt. So beschreibt die EP 0 690 030 Glaskeramiken, die neben einer Leucitphase noch eine Fluoroapatitphase als weitere Kristallphase enthalten, wobei die enthaltenen Leucitkristalle mittlere Korngrößen $< 5 \mu m$ aufweisen sollen. Auch die US 5,653,791 beschreibt Glaskeramiken mit bestimmten chemischen Zusammenset-

zungen, die Leucitkristalle enthalten, deren Korngrößen 10 µm nicht überschreiten.

Auch Glaskeramiken mit kleineren Leucitkristallen zeigen jedoch häufig
5 eine große Neigung zur Rißbildung (sowohl in der Glasphase als auch in der Leucitphase) mit Rissen in der Größenordnung von bis zu 1 µm. Zudem neigen die Leucitkristalle vieler dieser Keramiken im Fall von Mehrfachbränden zu einem unkontrollierten Kristallwachstum, in der Folge treten wieder Spannungen und Risse auf.

10

Die Erfindung stellt sich dementsprechend die Aufgabe, die geschilderten Nachteile der Glaskeramiken des Standes der Technik zu vermeiden. So soll die Rißbildung in der Glaskeramik weitgehend unterdrückt und möglichst sogar vollständig vermieden werden. Durch eine weitgehend optimierte Mikrostruktur sollen die entsprechenden Glaskeramiken
15 in besonderer Weise für den Einsatz im Dentalbereich geeignet sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Glaskeramik mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs
20 21. Bevorzugte Ausführungen dieser Glaskeramik und dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 20 bzw. 22 bis 24 beschrieben. Die Ansprüche 25 bis 27 definieren eine erfindungsgemäße Verwendung der beanspruchten Glaskeramik bzw. einen entsprechenden Zahnersatz. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch
25 Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik besitzt eine kontinuierliche Glasphase und eine Kristallphase aus tetragonalem Leucit. Dabei ist die Glasphase rißfrei (nach gängigem Verständnis bei mikroskopischer Betrachtung), und die Kristallphase ist in dieser Glasphase im wesentlichen
30 homogen verteilt. Die Leucitkristalle in der Kristallphase weisen erfindungsgemäß eine bestimmte Korngrößenverteilung auf, derart, daß ca.

5 % bis ca. 70 % der Leucitkristalle Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ und ca. 30 % bis ca. 95 % der Kristalle Korngrößen $\geq 1 \mu\text{m}$ aufweisen.

- Im Gegensatz zum Stand der Technik sind also nach der Erfindung Leucitkristalle in der Glaskeramik vorhanden, die Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ besitzen und folglich im Nanometer-Größenbereich liegen. Die Mikrostruktur der beanspruchten Glaskeramik kann somit auch als „Nanoleucitstruktur“ bezeichnet werden. Die insgesamt vorhandenen Leucitkristalle sind in der rißfreien Glasphase/Glasmatrix im wesentlichen homogen verteilt.
- 10 Unter dieser „im wesentlichen homogenen Verteilung“ soll verstanden werden, daß sich bei einer mikroskopischen/elektronenmikroskopischen Betrachtung in gleich großen Bereichen der Glasphase im Mittel ungefähr gleich viel Leucitkristalle befinden.
- 15 Hervorzuheben ist, daß der Anteil an Li_2O in der Glaskeramik vorzugsweise unter 0,5 Gew.-% liegt. Insbesondere liegt dieser Anteil unter 0,4 Gew.-% und dabei vorzugsweise zwischen 0 Gew.-% und 0,3 Gew.-%.

Aus Gründen der Vollständigkeit sei erwähnt, daß Leucit durch die chemische Formel $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ dargestellt wird und erfindungsgemäß in seiner tetragonalen Struktur eingesetzt wird.

Bezüglich der eingesetzten Gläser/Glasmatrix ist die Erfindung grundsätzlich nicht beschränkt. Besonders bevorzugt lassen sich erfindungsgemäß Silikatgläser einsetzen, wobei hier insbesondere Gläser mit nennenswerten Anteilen an Alkalimetallionen, also sogenannte Alkalisilikatgläser, hervorzuheben sind.

In Weiterbildung enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik bevorzugt die folgenden Komponenten, nämlich

- 58 Gew.-% bis 75 Gew.-% SiO_2 ,

- 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% Al_2O_3 ,
- 7 Gew.-% bis 15 Gew.-% K_2O ,
- 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Na_2O ,
bevorzugt 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% Na_2O
oder 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% Na_2O ,
- 0 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% Li_2O ,
- 0 Gew.-% bis 1 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% CaO ,
- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% F ,
- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% B_2O_3 ,
- 0 Gew.-% bis 1 Gew.-% CeO_2 ,
- 0 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 ,
- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% MgO ,
- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% BaO .

15

Bei allen vorhergehenden und noch folgenden Angaben sind die Gew.-%-Werte auf die Glaskeramik insgesamt bezogen.

- Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, wenn die Glaskeramik 0,1 Gew.-% Sb_2O_3 oder mehr enthält. Weiter bevorzugt sind Sb_2O_3 -Gehalte zwischen 0,1 Gew.-% und 0,5 Gew.-%.

20

Ebenfalls ist es bevorzugt, wenn die Glaskeramik 0,1 Gew.-% BaO oder mehr, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% BaO , enthält.

25

Bei anderen bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Glaskeramik enthält die Glaskeramik 0 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO , insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% CaO .

- Gleichermaßen ist es bevorzugt, wenn die Glaskeramik einen Anteil an F zwischen 0 Gew.-% und 1 Gew.-% aufweist, insbesondere zwischen 0,1 Gew.-% und 0,4 Gew.-%.

30

Neben den oben genannten Komponenten können fakultativ weitere Stoffe in der Glaskeramik enthalten sein. So ist es bevorzugt, wenn die Glaskeramik bis zu 1,0 Gew.-% SnO_2 , bis zu 1,0 Gew.-% TiO_2 und/oder
 5 bis zu 1 Gew.-% ZrO_2 enthält.

Von den insgesamt beanspruchten und beschriebenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken sind solche mit bestimmten Zusammensetzungen weiter bevorzugt, da sie in besonderer Weise für dentale Zwecke
 10 einsetzbar sind.

So sind Glaskeramiken nach der Erfindung hervorzuheben, die die Komponenten

15	-	60 Gew.-%	bis 70	Gew.-% SiO_2 ,
	-	10 Gew.-%	bis 15	Gew.-% Al_2O_3 ,
	-	10 Gew.-%	bis 15	Gew.-% K_2O ,
	-	2 Gew.-%	bis 7	Gew.-% Na_2O ,
	-	0 Gew.-%	bis 0,3	Gew.-% Li_2O ,
20	-	0,1 Gew.-%	bis 0,5	Gew.-% Sb_2O_3 ,
	-	0,1 Gew.-%	bis 0,5	Gew.-% BaO ,
	-	0,5 Gew.-%	bis 1,0	Gew.-% CaO ,
	-	0,1 Gew.-%	bis 0,4	Gew.-% F.

25 enthalten. Von diesen sind wiederum solche Glaskeramiken bevorzugt, die die folgenden Komponenten enthalten:

	-	63 Gew.-%	bis 67	Gew.-% SiO_2 ,
	-	12 Gew.-%	bis 15	Gew.-% Al_2O_3 ,
30	-	10 Gew.-%	bis 14	Gew.-% K_2O ,
	-	2 Gew.-%	bis 6,5	Gew.-% Na_2O ,
	-	0,1 Gew.-%	bis 0,2	Gew.-% Li_2O ,

- 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO ,
- 0,6 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% CaO ,
- 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% F.

5

Weiterhin sind Glaskeramiken nach der Erfindung hervorzuheben, die die folgenden Komponenten enthalten:

- | | | | | |
|----|---|------------|---------|----------------------------------|
| | - | 58 Gew.-% | bis 65 | Gew.-% SiO_2 , |
| 10 | - | 12 Gew.-% | bis 15 | Gew.-% Al_2O_3 , |
| | - | 8 Gew.-% | bis 12 | Gew.-% K_2O , |
| | - | 9 Gew.-% | bis 12 | Gew.-% Na_2O , |
| | - | 0 Gew.-% | bis 0,3 | Gew.-% Li_2O , |
| | - | 0,1 Gew.-% | bis 0,3 | Gew.-% CaO , |
| 15 | - | 0 Gew.-% | bis 0,2 | Gew.-% BaO , |
| | - | 0,4 Gew.-% | bis 1,2 | Gew.-% B_2O_3 , |
| | - | 0 Gew.-% | bis 1,0 | Gew.-% SnO_2 , |
| | - | 0,1 Gew.-% | bis 0,5 | Gew.-% F, |
| | - | 0,2 Gew.-% | bis 1,0 | Gew.-% CeO_2 . |

20

Bei allen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Glaskeramik ist es möglich, daß der Glaskeramik noch Zusatzstoffe, bevorzugt Farbstoffe, insbesondere Farbpigmente, in vorzugsweise geringen Mengen zugesetzt sind. Der Zusatz solcher Farbpigmente ist insbesondere bei der
 25 später noch angesprochenen Verwendung der Glaskeramik im Dentalbereich angezeigt, beispielsweise um die verschiedenen Farbtöne von Verblendkeramiken zu realisieren.

Die Leucitkristalle mit Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$, die bei der Erfindung als „erste Gruppe“ von Kristallen bezeichnet werden sollen, sind bei den beanspruchten Glaskeramiken vorzugsweise zwischen ca. 5 % bis ca. 50 %, bezogen auf 100 % der insgesamt vorhandenen Leucitkristalle, vorhan-
 30

den. Innerhalb dieses Bereichs ist es bevorzugt, wenn ca. 5 % bis ca. 35 %, insbesondere ca. 5 % bis ca. 20 % Leucitkristalle der ersten Gruppe vorhanden sind.

5 In weiter bevorzugten Ausführungen der erfindungsgemäßen Glaskeramik besitzen die Leucitkristalle der ersten Gruppe Korngrößen von weniger als 0,5 μm , insbesondere von weniger als 0,3 μm .

Die erfindungsgemäß vorhandenen Leucitkristalle mit Korngrößen ≥ 1 μm sollen bei der Erfindung als „zweite Gruppe“ von Kristallen bezeichnet werden. Die bevorzugten Anteile der Leucitkristalle der zweiten Gruppe ergeben sich entsprechend aus den obigen Angaben für die bevorzugten Anteile der Leucitkristalle der ersten Gruppe. Die Leucitkristalle der zweiten Gruppe besitzen nach der Erfindung vorzugsweise Korngrößen zwischen 1 μm und 10 μm , wobei innerhalb dieses Bereiches
10 Korngrößen von 1 μm bis 7 μm weiter bevorzugt sind.

In Weiterbildung bestehen die Leucitkristalle der zweiten Gruppe aus mehr als 50 % Leucitkristallen mit Korngrößen zwischen 1 μm und 7 μm und weniger als 50 % Leucitkristallen mit Korngrößen > 7 μm . Dabei ist
20 es weiter bevorzugt, wenn nur ein vergleichsweise geringer Anteil der Leucitkristalle der zweiten Gruppe Korngrößen > 7 μm besitzt. So weisen vorzugsweise mehr als 80 %, insbesondere mehr als 90 % der Leucitkristalle der zweiten Gruppe Korngrößen von 1 μm bis 7 μm auf, und dementsprechend weniger als 20 %, insbesondere weniger als 10 %
25 Korngrößen > 7 μm .

In Übereinstimmung mit den bisherigen Ausführungen besitzt eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Glaskeramik dementsprechend eine bestimmte Korngrößenverteilung der Leucitkristalle in der Kristallphase, derart, daß
30

- ca. 5 % bis ca. 50 % der Leucitkristalle Korngrößen < 1 μm aufweisen (Leucitkristalle der ersten Gruppe),

- bis zu ca. 1 %, vorzugsweise bis zu ca. 0,5 % der Leucitkristalle Korngrößen $> 7 \mu\text{m}$ aufweisen (erster Anteil der Leucitkristalle der zweiten Gruppe), und
- der Rest, bezogen auf 100 % der insgesamt vorhandenen Leucitkristalle, Leucitkristalle mit Korngrößen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $7 \mu\text{m}$ (zweiter Anteil der Leucitkristalle der zweiten Gruppe) aufweist.

Erfindungsgemäß ist die beanspruchte Glaskeramik bei besonderen Ausführungsformen weiter dadurch gekennzeichnet, daß (nicht nur die Glasphase) auch die Kristallphase (Leucitphase) im wesentlichen frei von Rissen ist.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik weist vorzugsweise einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25°C bis 500°C) zwischen 11 und $16,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ auf sowie eine bevorzugte Brenntemperatur zwischen 700°C und 950°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der beanspruchten Glaskeramik ist dadurch gekennzeichnet, daß die die Glasphase/Glasmatrix bildenden Glaspartikel, beispielsweise mit d_{50} -Werten zwischen $2 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$, und Leucitkristalle mit entsprechender Korngrößenverteilung miteinander vermischt werden. Dann wird die so erhaltene Mischung einer Wärmebehandlung (Tempern) bei Temperaturen zwischen 700°C und 1.100°C unterzogen. Innerhalb dieses Temperaturbereiches sind für die Wärmebehandlung Temperaturen zwischen 850°C und 1.050°C bevorzugt.

Die Dauer der beschriebenen Wärmebehandlung kann grundsätzlich frei gewählt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Wärmebehandlung in Zeiträumen zwischen 10 min. und 2 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 min. und 1,5 Stunden, vorzunehmen. In vielen Fällen ist es weiter be-

vorzugt, wenn die Wärmebehandlung über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde durchgeführt wird.

Leucit, wie er bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden
5 kann, ist kommerziell erhältlich. Er kann jedoch auch stöchiometrisch gemäß der oben dargestellten chemischen Formel eingewogen und erschmolzen werden.

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren umfaßt die
10 Herstellung der Leucitkristalle wie folgt:

- stöchiometrisches Einwiegen der Komponenten für den Leucit, vorzugsweise Kaliumoxid (K_2O), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2),
- 15 - Erschmelzen der erhaltenen stöchiometrischen Mischung bei Temperaturen zwischen 1.400 °C und 1.600 °C,
- Wärmebehandlung/Tempern des erschmolzenen Produkts, vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 1.000 °C für 1 Stunde,
- Zerkleinern des wärmebehandelten/getemperten Produkts auf die
20 gewünschte Korngrößenverteilung, vorzugsweise durch mindestens einen Mahlvorgang.

Selbstverständlich kann die erwünschte Korngrößenverteilung auch durch Zusammenmischen entsprechender Fraktionen von Leucitkristal-
25 len erhalten werden.

Wie bereits erwähnt, werden durch die erfindungsgemäße Glaskeramik und durch das erfindungsgemäße Verfahren die eingangs geschilderten Nachteile des Standes der Technik vermieden. Durch die neu definierte
30 Mikrostruktur mit der homogenen und feinverteilten Kristallphase/Leucitphase ist die Reißbildung in der Glaskeramik minimiert. In der Glasphase treten dabei gar keine, in der Leucitphase, wenn überhaupt, nur äußerst

vereinzelt Risse auf. Aufgrund dieser Mikrostruktur besitzt die erfindungsgemäße Glaskeramik sehr gute Werkstoffeigenschaften, die sich auch in einer glatten Oberfläche sowie einer sehr guten Polierbarkeit des Materials bemerkbar machen.

5

An dieser Stelle soll auch nochmals der vorzugsweise geringe Anteil an Li_2O in der Glaskeramik hervorgehoben werden. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei Li_2O -Anteilen $< 0,5$ Gew.-% das bei Mehrfachbränden häufig auftretende unkontrollierte Wachstum der Leucitkristalle stark eingeschränkt ist. Durch unkontrolliertes Wachstum können in der Keramik Spannungen auftreten, die in der Folge wieder zu Rissen sowohl in der Glasmatrix, als auch in den Kristallen selbst führen. Bei niedrigem Li_2O -Gehalt bleiben die Kristalle in der Matrix stabil.

10

15 Alle diese Eigenschaften machen die erfindungsgemäße Keramik für die Anwendung im Dentalbereich besonders geeignet.

Dementsprechend umfaßt die Erfindung auch die Verwendung der beanspruchten Glaskeramik für dentale Zwecke, insbesondere als Dentalmaterial. Eine besonders bevorzugte Verwendung der beanspruchten Glaskeramik ist die Verblendung von Zahnersatz, insbesondere für sogenannten metallkeramischen Zahnersatz. Dies sind bekanntlich solche Systeme, bei denen ein Grundgerüst/Grundkörper aus Metallen oder Metallegierungen mit der entsprechenden Glaskeramik (Dentalkeramik) beschichtet bzw. verblendet wird. Die WAK-Werte (25°C bis 500°C) der

20

25 Glaskeramik liegen dabei im Regelfall um 0,5 bis 2 Einheiten unterhalb der WAK-Werte der Gerüstmaterialien. Selbstverständlich ist die beanspruchte Glaskeramik aber beispielsweise auch als Material für sogenannte Inlays, Onlays und Veneers einsetzbar.

30

Schließlich umfaßt die Erfindung den Zahnersatz selbst, der nach seiner Herstellung eine erfindungsgemäße Glaskeramik aufweist (Anspruch 27). Hier handelt es sich insbesondere um einen sogenannten metallke-

ramischen Zahnersatz, d. h. in der Regel um einen Grundkörper oder ein Gerüst aus einem Metall oder einer Metallegierung, das mit der beanspruchten Glaskeramik beschichtet und/oder verblendet ist.

- 5 Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die dargestellten Merkmale und Eigenschaften jeweils für sich allein oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein.

10

Beispiel 1

Zur Herstellung von Leucitkristallen werden K_2O , Al_2O_3 und SiO_2 (Quarz) stöchiometrisch gemäß der chemischen Formel $K[AlSi_2O_6]$ eingewogen und die erhaltene Mischung bei 1.500 °C erschmolzen. Das abgekühlte erschmolzene Produkt wird anschließend einer Wärmebehandlung bei 1.000 °C über einen Zeitraum von 60 min. unterworfen. Dann wird das erhaltene wärmebehandelte Produkt in einer Mühle fein gemahlen, bis die folgende Korngrößenverteilung erhalten wird:

- 15
- 20 - ca. 20 % Leucitkristalle im Nanometerbereich, d. h. $< 1 \mu m$ (erste Gruppe der Leucitkristalle),
- ca. 79 % Leucitkristalle im unteren μm -Bereich zwischen $1 \mu m$ und $7 \mu m$ (größerer Anteil der zweiten Gruppe Leucitkristalle), und
- Rest, ca. 1 %, Leucitkristalle mit Korngrößen $> 7 \mu m$ (geringerer Anteil der zweiten Gruppe Leucitkristalle).
- 25

Nach dem Mahlen werden die fein gemahlenen Leucitkristalle mit Glaspartikeln (der Glasmatrix) in dem gewünschten Mischungsverhältnis gemischt. Das verwendete Silikatglas (Alkalisilikatglas) ist aus den folgenden Komponenten bei ca. 1.500 °C erschmolzen:

30

SiO_2	65,9 Gew.-%
---------	-------------

Al_2O_3	14,3 Gew.-%
K_2O	10,5 Gew.-%
Na_2O	8,2 Gew.-%
Li_2O	0,5 Gew.-%
CaO	0,1 Gew.-%
B_2O_3	0,5 Gew.-%.

Die miteinander vermischten Komponenten (Leucitkristalle, Glasmatrix) werden anschließend einer Wärmebehandlung bei ca. 1.000 °C über
5 einen Zeitraum von 60 min. unterzogen. Man erhält beispielsweise bei einem Mischungsverhältnis Glas: Leucit von 1:1 eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit einer Brenntemperatur von 900 °C und einem WAK-Wert (25 °C bis 500 °C) von $14 \times 10^{-6}/\text{K}$. Die mikroskopische/elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt eine rißfreie Mikrostruktur, bei der
10 die Leucitkristalle (Leucitphase) homogen in der Glasphase verteilt sind. Die Glaskeramik ist in hervorragender Weise als Verblendkeramik für dentale Zwecke geeignet. Sie ist ausgezeichnet mit einem Metallgerüst, beispielsweise aus einer hochgoldhaltigen Legierung mit einem WAK-Wert im geeigneten Bereich, verträglich und leicht im Patientenmund
15 bearbeitbar, beispielsweise durch Polieren.

Beispiel 2

20 In grundsätzlich der gleichen Weise wie in Beispiel 1 werden Leucitkristalle unter Abwandlung der Mahlparameter mit folgender Korngrößenverteilung hergestellt:

- ca. 7 % Leucitkristalle im Nanometerbereich, d. h. $< 1 \mu\text{m}$ (erste
25 Gruppe der Leucitkristalle),

- ca. 92 % Leucitkristalle im unteren μm -Bereich zwischen 1 μm und 7 μm (größerer Anteil der zweiten Gruppe Leucitkristalle), und
- Rest, ca. 1 %, Leucitkristalle mit Körngrößen $> 7 \mu\text{m}$ (geringerer Anteil der zweiten Gruppe Leucitkristalle).

5

Diese Leucitkristalle werden mit den Glaspartikeln gemäß Beispiel 1 in dem gewünschten Mischungsverhältnis vermischt und in gleicher Weise wärmebehandelt. Man erhält (Mischungsverhältnis 1:1) ebenfalls eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit einer Brenntemperatur von ca. 900
10 °C und einem WAK-Wert (25 °C bis 500 °C) von $14 \times 10^{-6}/\text{K}$. Die mikroskopische/elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt eine rißfreie Mikrostruktur, bei der die Leucitkristalle (Leucitphase) homogen in der Glasphase verteilt sind. Die Glaskeramik ist in hervorragender Weise als Verblendkeramik für dentale Zwecke geeignet. Sie ist ausgezeichnet mit
15 einem Metallgerüst, beispielsweise aus einer hochgoldhaltigen Legierung mit einem WAK-Wert im geeigneten Bereich, verträglich und leicht im Patientenmund bearbeitbar, beispielsweise durch Polieren.

20 Beispiel 3

Ein Alkalisilikatglas wird aus den folgenden Komponenten bei ca. 1.500 °C erschmolzen:

- 25 SiO_2 77,8 Gew.-%
- Al_2O_3 4,0 Gew.-%
- K_2O 3,8 Gew.-%
- Na_2O 11,4 Gew.-%
- Li_2O 0,2 Gew.-%
- 30 Sb_2O_3 0,4 Gew.-%
- BaO 0,4 Gew.-%
- CaO 1,6 Gew.-%

F 0,4 Gew.-%

Das so hergestellte Alkalisilikatglas wird zu feinen Partikeln gemahlen.

Anschließend erstellt man eine Mischung, bestehend aus

- 50 Gew.-% Glaspartikel obiger Zusammensetzung,
- 5 - 48,5 Gew.-% gemäß Beispiel 1 hergestellten und feingemahlenen Leucitkristallen und
- 1,5 Gew.-% Pigmenten.

10 Diese Mischung wird analog zu Beispiel 1 einer Wärmebehandlung bei ca. 1.000 °C über einen Zeitraum von 60 min. unterzogen. Man erhält eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit einer Brenntemperatur von 900 °C und einem WAK-Wert (25 °C bis 500 °C) von ca. $13 \times 10^{-6}/K$.

15 Die Glaskeramik ist in hervorragender Weise als Verblendkeramik für dentale Zwecke geeignet. Sie ist ausgezeichnet mit einem Metallgerüst, beispielsweise aus einer hochgoldhaltigen Legierung mit einem WAK-Wert im Bereich von $13,8 \times 10^{-6}/K$ bis $15,1 \times 10^{-6}/K$, verträglich und leicht im Patientenmund bearbeitbar, beispielsweise durch Polieren.

20 Die Gesamtzusammensetzung der so hergestellten Glaskeramik wurde durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Sie ergibt sich in ihren Hauptbestandteilen wie folgt:

- 65,6 Gew.-% SiO_2 ,
- 25 - 13,4 Gew.-% Al_2O_3 ,
- 12,4 Gew.-% K_2O ,
- 5,7 Gew.-% Na_2O ,
- 0,1 Gew.-% Li_2O ,
- 0,2 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 30 - 0,2 Gew.-% BaO ,
- 0,8 Gew.-% CaO ,
- 0,2 Gew.-% F.

Patentansprüche

1. Glaskeramik mit einer kontinuierlichen Glasphase und einer Kristallphase aus tetragonalem Leucit, wobei die Glasphase frei von Rissen ist und die Kristallphase aus Leucitkristallen im wesentlichen homogen in der Glasphase verteilt ist und folgende Korngrößenverteilung aufweist:
 - ca. 5 % bis ca. 70 % einer ersten Gruppe von Kristallen mit Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ und
 - ca. 30 % bis ca. 95 % einer zweiten Gruppe von Kristallen mit Korngrößen $\geq 1 \mu\text{m}$.
2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Li_2O in der Zusammensetzung $< 0,5$ Gew.-% beträgt.
3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:
 - 58 Gew.-% bis 75 Gew.-% SiO_2 ,
 - 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% Al_2O_3 ,
 - 7 Gew.-% bis 15 Gew.-% K_2O ,
 - 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Na_2O ,
bevorzugt 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% Na_2O
oder 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% Na_2O ,
 - 0 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% Li_2O ,
 - 0 Gew.-% bis 1 Gew.-% Sb_2O_3 ,
 - 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% CaO ,
 - 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% F ,
 - 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% B_2O_3 ,
 - 0 Gew.-% bis 1 Gew.-% CeO_2 ,
 - 0 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 ,
 - 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% MgO ,

- 0 Gew.-% bis 2 Gew.-% BaO.

4. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie $\geq 0,1$ Gew.-% Sb_2O_3 , vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Sb_2O_3 , enthält.
- 5
5. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie $\geq 0,1$ Gew.-% BaO, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% BaO, enthält.
- 10
6. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% CaO, enthält.
- 15
7. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 Gew.-% F bis 1 Gew.-% F, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% F, enthält.
- 20
8. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 1,0 Gew.-% SnO_2 enthält.
9. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 1,0 Gew.-% TiO_2 enthält.
- 25
10. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 1,0 Gew.-% ZrO_2 enthält.
- 30
11. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:
- 60 Gew.-% bis 70 Gew.-% SiO_2 ,
 - 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Al_2O_3 ,

- 5
- 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% K_2O ,
 - 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% Na_2O ,
 - 0 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% Li_2O ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Sb_2O_3 ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% BaO ,
 - 0,5 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% CaO ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% F.

- 10
12. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

- 15
- 63 Gew.-% bis 67 Gew.-% SiO_2 ,
 - 12 Gew.-% bis 15 Gew.-% Al_2O_3 ,
 - 10 Gew.-% bis 14 Gew.-% K_2O ,
 - 2 Gew.-% bis 6,5 Gew.-% Na_2O ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Li_2O ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% Sb_2O_3 ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO ,
 - 0,6 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% CaO ,
 - 20 - 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% F.

13. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

- 25
- 58 Gew.-% bis 65 Gew.-% SiO_2 ,
 - 12 Gew.-% bis 15 Gew.-% Al_2O_3 ,
 - 8 Gew.-% bis 12 Gew.-% K_2O ,
 - 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% Na_2O ,
 - 0 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% Li_2O ,
 - 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% CaO ,
 - 30 - 0 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% BaO ,
 - 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% B_2O_3 ,
 - 0 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% SnO_2 ,

- 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% F,
- 0,2 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% CeO_2 .

- 5 14. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ca. 5 % bis ca. 50 %, vorzugsweise ca. 5 % bis ca. 35 %, insbesondere ca. 5 % bis ca. 20 % Kristalle der ersten Gruppe vorhanden sind.
- 10 15. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle der ersten Gruppe Korngrößen $< 0,5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,3 \mu\text{m}$, aufweisen.
- 15 16. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle der zweiten Gruppe Korngrößen von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$, vorzugsweise von $1 \mu\text{m}$ bis $7 \mu\text{m}$, aufweisen.
- 20 17. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle der zweiten Gruppe aus mehr als 50 %, vorzugsweise mehr als 80 %, Kristallen mit Korngrößen von $1 \mu\text{m}$ bis $7 \mu\text{m}$, und weniger als 50 %, vorzugsweise weniger als 20 %, Kristallen mit Korngrößen $> 7 \mu\text{m}$ bestehen.
- 25 18. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch folgende Korngrößenverteilung der Leucitkristalle in der Glasphase:
 - ca. 5 % bis ca. 50 % Kristalle der ersten Gruppe,
 - bis zu ca. 1 %, vorzugsweise bis zu ca. 0,5 % Kristalle mit Korngrößen $> 7 \mu\text{m}$, und
 - 30 - dem Rest, bezogen auf 100 %, Kristalle mit Korngrößen von $1 \mu\text{m}$ bis $7 \mu\text{m}$.

19. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallphase im wesentlichen frei von Rissen ist.
- 5 20. Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert 25 °C bis 500 °C) von 11 bis $16,5 \times 10^{-6}/K$ und eine Brenntemperatur zwischen 700 °C und 950 °C aufweist.
- 10 21. Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Leucitkristalle mit der entsprechenden Korngrößenverteilung und Glaspartikel miteinander vermischt werden, und die so erhaltene
- 15 Mischung einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1.100 °C unterzogen wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1.050
- 20 °C, vorzugsweise bei ca. 1.000 °C, durchgeführt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung zwischen 10 min. und 2 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 min. und 1,5 Stunden, insbesondere ca. 1 Stunde, durchgeführt wird.
- 25 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Leucitkristalle wie folgt hergestellt werden:
- stöchiometrisches Einwiegen der entsprechenden Komponenten, vorzugsweise K_2O , Al_2O_3 und SiO_2 ,
 - 30 - Erschmelzen der so erhaltenen Mischung bei Temperaturen zwischen 1.400 °C und 1.600 °C,

- Wärmebehandlung des erhaltenen Produkts, vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 1.000 °C über einen Zeitraum von 1 Stunde, und
 - Zerkleinern des wärmebehandelten Produkts auf die gewünschte Korngrößenverteilung, vorzugsweise durch mindestens einen Mahlvorgang.
- 5
25. Verwendung der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 20 für dentale Zwecke, insbesondere als Dentalmaterial.
- 10
26. Verwendung nach Anspruch 25 zur Verblendung von Zahnersatz, insbesondere für metallkeramischen Zahnersatz.
- 15
27. Zahnersatz, insbesondere metallkeramischer Zahnersatz, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 20 aufweist, insbesondere mit einer solchen Glaskeramik beschichtet oder verblendet ist.
- 20
-

Zusammenfassung

Die Erfindung umfaßt eine Glaskeramik mit einer kontinuierlichen Glasphase und einer Kristallphase aus tetragonalem Leucit, wobei die Glaskeramik eine rißfreie Glasphase und eine in der Glasphase im wesentlichen homogen verteilte Kristallphase von Leucitkristallen aufweist. Die Kristallphase besitzt eine Korngrößenverteilung mit ca. 5 % bis ca. 70 % einer ersten Gruppe von Leucitkristallen mit Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ und ca. 30 % bis ca. 95 % einer zweiten Gruppe von Leucitkristallen mit Korngrößen $\geq 1 \mu\text{m}$. Der Anteil an Li_2O in der Glaskeramik liegt vorzugsweise unter 0,5 Gew.-%. Vorzugsweise ist nicht nur die Glasphase, sondern auch die Kristallphase im wesentlichen frei von Rissen. Die entsprechenden Glaskeramiken sind in besonderer Weise für die Verwendung im Dentalbereich geeignet, insbesondere als sogenannte Verblendkeramiken.
